

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-510595

(P2002-510595A)

(43) 公表日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|-----------------------------------|-------|---------------|------------|
| C 0 3 C 3/095 | | C 0 3 C 3/095 | 2 H 0 5 0 |
| 3/062 | | 3/062 | 4 G 0 6 2 |
| 3/112 | | 3/112 | |
| 13/04 | | 13/04 | |
| G 0 2 B 6/00 | 3 7 6 | G 0 2 B 6/00 | 3 7 6 B |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁) 最終頁に続く | | | |

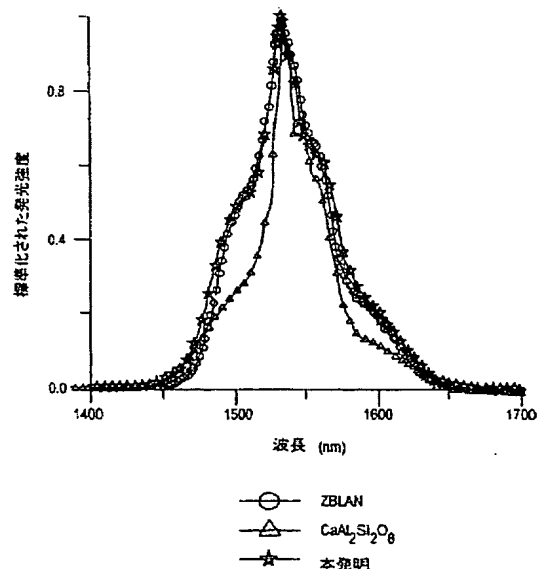
(21) 出願番号 特願2000-542262(P2000-542262)
 (86) (22) 出願日 平成11年4月8日(1999. 4. 8)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年10月10日(2000. 10. 10)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 0 7 7 6 5
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 5 1 5 3 7
 (87) 国際公開日 平成11年10月14日(1999. 10. 14)
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 8 1 , 0 7 3
 (32) 優先日 平成10年4月8日(1998. 4. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
 コーニング リヴァーフロント プラザ
 1
 (72) 発明者 ディキンソン, ジェイムズ イー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
 コーニング ウォール ストリート
 202
 (72) 発明者 エリソン, アダム ジェイ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830
 コーニング イースト サード ストリート
 146
 (74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学活性を有する酸化アンチモンガラス

(57) 【要約】

酸化アンチモンから実質的になるガラス。酸化アンチモンおよび約4モル%までの希土類元素の酸化物から実質的になる光学活性ガラス。0-99モル%の SiO_2 、0-99モル%の GeO_2 、0-75モル%の $(\text{Al}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ 、0.5-99モル%の Sb_2O_3 、および約4モル%までの希土類元素の酸化物を含む希土類がドーパされた酸化アンチモン含有ガラス。希土類元素の酸化物は Er_2O_3 を含んでもよい。本発明のガラスはさらに、金属フッ化物として表されるフッ素を含む。上述したガラスから構成される、光エネルギー生成素子または光増幅素子、特に光増幅器。光増幅器はファイバ増幅器またはプレーナ増幅器のいずれであっても差し支えなく、そのいずれもがハイブリッド組成を有していてもよい。本発明のガラスの実施の形態は従来のガラス製造技法により形成することができるが、酸化アンチモンの含有量が多い実施の形態のいくつかは、平板またはローラ急冷により形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学活性ガラスであって、酸化物基準のモル％で表して、 Sb_2O_3 、および約4％までの少なくとも1つの RE_2O_3 を含み、REが希土類元素またはスカンジウムであることを特徴とするガラス。

【請求項2】 残りの量の相溶性のある金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項3】 Sb_2O_3 が0.5-99％であることを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項4】 0-99％の SiO_2 、0-99％の GeO_2 、および0-75％の Al_2O_3 または Ga_2O_3 を含むことを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項5】 10-80モル％の SiO_2 、5-30モル％の Al_2O_3 、5-50モル％の Sb_2O_3 、および約0.1-0.2モル％の Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項4記載のガラス。

【請求項6】 50-72モル％の SiO_2 、10-20モル％の Al_2O_3 、10-30モル％の Sb_2O_3 、10-20モル％の K_2O および約0.1モル％の Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項5記載のガラス。

【請求項7】 金属フッ化物、金属臭化物、金属塩化物、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属ハロゲン化物を5-20モル％含み、前記金属が、三価金属、二価金属、一価金属、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項6記載のガラス。

【請求項8】 前記金属ハロゲン化物が、 AlF_3 、 CaF_2 、 KF 、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属フッ化物であることを特徴とする請求項7記載のガラス。

【請求項9】 0-45％の AO を含み、Aが、Li、Na、K、Rb、Cs、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項4記載のガラス。

【請求項10】 0-15％の As_2O_3 、0-15％の Tl_2O 、0-15％の In_2O_3 、および0-15％の Bi_2O_3 を含むことを特徴とする請求項4記載のガラス。

【請求項11】 0-10％の B_2O_3 により、等量の Sb_2O_3 が置換されている

ことを特徴とする請求項4記載のガラス。

【請求項12】 0-45モル%のMOを含み、Mが、Mg, Ca, Sr, Zn, Ba, Pb, およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項4記載のガラス。

【請求項13】 前記希土類元素が、Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項4記載のガラス。

【請求項14】 前記希土類元素の酸化物が Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項13記載のガラス。

【請求項15】 約0.05-0.4モル%の Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項14記載のガラス。

【請求項16】 金属フッ化物、金属臭化物、金属塩化物、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属ハロゲン化物を含み、前記金属が、三価金属、二価金属、一価金属、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項17】 前記金属ハロゲン化物が、 AlF_3 、 CaF_2 、 K_2F_4 、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属フッ化物であることを特徴とする請求項16記載のガラス。

【請求項18】 約0.01から約0.25までの金属フッ化物／（金属フッ化物＋全酸化物）のモル比を有することを特徴とする請求項17記載のガラス。

【請求項19】 前記比が約0.1から約0.25までであることを特徴とする請求項18記載のガラス。

【請求項20】 請求項1記載のガラスを製造する方法であって、前記ガラスを平板急冷する工程、および前記ガラスをローラ急冷する工程の各工程の内の少なくとも1つを含むことを特徴とする方法。

【請求項21】 Sb_2O_3 から実質的になるガラス。

【請求項22】 請求項21記載のガラスを製造する方法であって、前記ガラスを平板急冷する工程、および前記ガラスをローラ急冷する工程の各工程の内の少なくとも1つを含むことを特徴とする方法。

【請求項23】 Sb_2O_3 および約4%までの RE_2O_3 から実質的になる光学活性ガラスであって、 RE が希土類元素であることを特徴とするガラス。

【請求項24】 請求項23記載のガラスを製造する方法であって、前記ガラスを平板急冷する工程、および前記ガラスをローラ急冷する工程の各工程の内の少なくとも1つを含むことを特徴とする方法。

【請求項25】 請求項1記載のガラスから構成される光エネルギー生成素子または光増幅素子。

【請求項26】 前記ガラスが0-45モル%の A_2O を含み、 A が、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項27】 前記ガラスが0-45モル%の MO を含み、 M が、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Ba 、 Pb 、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項28】 前記希土類元素が、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項29】 前記希土類元素の酸化物が Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項28記載の素子。

【請求項30】 前記ガラスが、金属フッ化物、金属臭化物、金属塩化物、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属ハロゲン化物を5-20モル%含み、前記金属が、三価金属、二価金属、一価金属、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項31】 前記金属ハロゲン化物が、 AlF_3 、 CaF_2 、 KF 、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属フッ化物であり、前記ガラスが約0.01から約0.25までの金属フッ化物/(金属フッ化物+全酸化物)のモル比を有することを特徴とする請求項30記載の素子。

【請求項32】 前記ガラスが、10-80モル%の SiO_2 、5-30モル%の Al_2O_3 、5-50モル%の Sb_2O_3 、および約0.1-0.2モル%の Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項33】 前記ガラスが、50-72モル%の SiO_2 、10-20モル%の Al_2O_3 、10-30モル%の Sb_2O_3 、10-20モル%の K_2O および約0.1モル%の Er_2O_3 を含むことを特徴とする請求項32記載の素子。

【請求項34】 前記ガラスが、金属フッ化物、金属臭化物、金属塩化物、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属ハロゲン化物を5-20モル%含み、前記金属が、三価金属、二価金属、一価金属、およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項33記載の素子。

【請求項35】 前記金属ハロゲン化物が、 Al_2F_6 、 CaF_2 、 K_2F_2 、およびそれらの混合物からなる群より選択される金属フッ化物であることを特徴とする請求項34記載の素子。

【請求項36】 前記増幅器がファイバ増幅器およびプレーナ増幅器の内の1つであることを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項37】 前記増幅器がハイブリッド組成であることを特徴とする請求項36記載の素子。

【請求項38】 約 $1.5\mu\text{m}$ から約 $1.6\mu\text{m}$ までで最大値を有する蛍光発光スペクトルを示すことを特徴とする請求項25記載の素子。

【請求項39】 0-15%の As_2O_3 、0-15%の Tl_2O 、0-15%の In_2O_3 、および0-15%の Bi_2O_3 を含むことを特徴とする請求項25記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、ここにその全てを引用する、1999年4月8日に出願された米国仮特許出願（Dickinson 15）の特恵を主張する。

【0002】

発明の背景1. 発明の分野

本発明は、広く、酸化アンチモン含有ガラス組成物に関し、より詳しくは、希土類元素がドーピングされることにより光学活性を有する光学活性の酸化アンチモン含有ガラス；光増幅素子におけるそれらの使用およびこれらの組成物を含む光増幅素子；並びに本発明のガラス組成物の製造方法に関する。ここで用いるように、「光学活性」という用語は、ガラスが適切なポンピング源により励起されたときに光信号を増幅する、誘導放出できる希土類ドーピングガラスを称する。

【0003】

2. 技術背景

最近、効率的な周波数アップコンバージョン(upconversion)を行える透明材料、特に、様々な希土類イオンがドーピングされたフッ化物ガラスおよび結晶が、青または緑の固体レーザに使用される可能性のために大いに注目を集めている。低レベルの希土類イオンがドーピングされた単一モード光ファイバはフッ化物ガラスから線引きすることができ、効率の高い青または緑のアップコンバージョンファイバレーザを得ることができる。残念ながら、重金属フッ化物ガラスには、それらの用途を制限するある望ましくない属性がある。特に、重金属フッ化物ガラスは、耐失透性が乏しい。ミウラ等は、その一例がZBLANと称される、重金属のフッ化物ガラスの結晶化問題、およびそれから生じる光拡散問題を論じている。

【0004】

重金属フッ化物ガラスが失透しやすいために、大型のプレフォームを製造する際に問題が生じてしまう。プレフォームが結晶化すると、通常用いられている方法により光ファイバを製造している最中に難点が生じる。重金属のフッ化物ガラスは極めて不均質な核形成を生じ易く、このために、光ファイバの線引き中にコ

アとクラッドとの界面で結晶化が行われることとなる。このファイバ中に生じた結晶のために、重大な光拡散損失が生じてしまう。

【0005】

重金属フッ化物ガラスの失透は、コアおよびクラッドに屈折率の差を与えるために必要なイオンがガラス組成物に加えられると悪化する。例えば、希土類金属イオンを追加にドーピングすると、ガラスの安定性が減少する傾向にある。それらの問題の結果として、ガラスの失透する傾向を減少させ、そのガラスの化学的安定性を増大させる、ベースのフッ化物ガラス組成物への添加物を発見することに研究の焦点が当てられた。加えて、フッ化物ガラスの調製には、ガラス形成成分が高温で再加熱されることが必要である。さらに、これらのガラスは、空气中で溶融できず、水を含まない不活性ガス雰囲気が必要である。

【0006】

例えば、二酸化ケイ素のようなほとんどの酸化物ガラスは、フッ化物ガラスよりも、調製するのが容易であり、化学的および機械的により安定であり、棒材、光ファイバ、またはプレーナ型導波路により容易に製造される。残念ながら、シリカガラスは、それらのフォノンエネルギーがより高いために、赤外線アップコンバージョンが非常に非効率的である。安定性を改善するためにフッ化物ガラス中に酸化物を少量でさえも加えると、それらのアップコンバージョンルミネセンスを著しく消滅させてしまう。

【0007】

ある著者は、伝統的なガラス形成酸化物（例えば、 PbF_2 および希土類酸化物を含有する、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 ）から調製される一群の赤外線（「IR」）アップコンバージョン材料を記載している。これらの材料は、 $LaF_3:Yb:Er$ 蛍光体の二倍近い効率を示すが、それらの材料は、不均質であり、ガラス質相および大きな（約 $10\mu m$ ）結晶が埋め込まれた結晶質相の両方を含むので、それらは透明ではない。

【0008】

別の文献には、 SiO_2 および Al_2O_3 のような高フォノンエネルギーの酸化物を含有し、フッ化物ガラスよりも効率的な IR 対可視光アップコンバージョン

を示す透明なオキシフルオライドヴィトロセラミック（ガラスセラミックとも称される）が記載されている。報告された典型的な組成は、モルパーセントで表して、30%の SiO_2 、15%の Al_2O_3 、24%の PbF_2 、20%の CdF_2 、10%の YbF_3 および1%の ErF_3 から実質的になる。その組成物を470℃で熱処理すると、超微結晶(microcrystallites)が形成され、これはその物体の透明度を減少させないと報告されている。さらに、 Yb^{3+} および Er^{3+} イオンは、前駆体ガラスから優先的に凝離され、熱処理により超微結晶中に溶解されると推測されている。超微結晶は、拡散による光損失が最小となるほど十分に小さい、約20nmのサイズであると報告されている。それらの生成物のアップコンバージョン効率は、前駆体ガラスおよび他のフッ化物含有ガラスについて測定されたものよりも約2から10倍も高いと言われている。しかしながら、報告されたガラス中に形成される結晶は、立方格子構造を持ち、そのために、ガラスセラミック中に含むことができる三価の希土類元素の内のいくつかの濃度が制限されてしまう。これらの材料に関する別の問題点は、それらを配合するには、使用が制限されている発癌物質であるカドミウムを必要とすることである。さらに、報告されたガラスセラミックは、ある光増幅器用途にとって必要とされる広く平坦な発光スペクトルを有さないようである。

【 0 0 0 9 】

希土類ドープトガラスにはしばしば、光生成素子および光増幅素子の製造に用途が見出されている。例えば、Snitzerは、蛍光性の三価ネオジム成分を含有するホスト材料を含む、レーザに使用可能な(laserable)ガラスを記載している。Desurvire等は、エルビウムドープトコアを有する単一モードファイバを備えた光増幅器を記載している。da Silva等は、ゲルマノケイ酸塩コアを有するエルビウムドープトシリカファイバを用いた光増幅器の利得を平坦化させる装置および方法を記載している。Bruce等は、その活性コアがランタンおよびアルミニウムの酸化物のような酸化物の混合物を含んでいるエルビウムドープトプレーナ光学素子を記載している。光学素子用のガラス中に酸化アンチモンを含めることも報告されている。ある文献には、50-75モル%の Sb_2O_3 を含有する、導波路に使用するガラスが記載されている。

【 0 0 1 0 】

効率的な光増幅器を構成するには、利得の平坦さおよび幅の最適な組合せを示す新規な容易に調製されるガラスが未だ必要とされている。この必要性は、本発明のガラスにより十分に満たされる。

【 0 0 1 1 】

発明の概要

本発明は、 Sb_2O_3 および約4モル%までの希土類元素の酸化物を含有する光学活性ガラスに関する。ここに列記されている全ての成分は、酸化物基準のモル百分率で表されている。ドーピングされていない非活性のベースガラスは、 Sb_2O_3 から実質的になってもよい。その活性形態は、 Sb_2O_3 およびREが希土類元素である約4%までの RE_2O_3 から実質的になってもよい。 Sb_2O_3 および約4%までの RE_2O_3 を含むガラスは、好ましくは、0-99%の SiO_2 、0-99%の GeO_2 、および0-75%の(Al_2O_3 または Ga_2O_3)を含むことができる。さらに、ここに記載されているガラス組成のいずれもが、等量の Sb_2O_3 と置換される10モル%の B_2O_3 を含んでもよい。

【 0 0 1 2 】

本発明のガラスは、標準的な熔融技法およびバッチ試薬を使用して空気中で製造できるので非常に望ましいが、ガラスが約90%以上の Sb_2O_3 を含有する場合には、平板(splat)急冷(quenching)またはローラ急冷の技法により形成される。本発明のガラス組成物は、優れた幅と平坦さの特徴を有する利得スペクトルを示し、特定の光増幅器用途のために容易に改変することができる。

【 0 0 1 3 】

さらに本発明によれば、本発明のガラスを含む、光エネルギー生成素子または光増幅素子、特に光増幅器が提供される。その光増幅器はファイバ増幅器またはプレーナ増幅器のいずれであっても差し支えなく、そのいずれもがハイブリッド(組成)構造のものであってもよい。

【 0 0 1 4 】

好ましい実施の形態の詳細な説明

酸化物基準のモルパーセントで表された本発明の光学活性ガラスは、 Sb_2O_3 、

および約4モル%までの希土類元素の酸化物を含む。このガラスは好ましくは、0.5-99モル%の Sb_2O_3 、および好ましくは約0.1-0.2モル%の Er_2O_3 を含む。このガラスはさらに好ましくは、残りの量の1つ以上の相溶性の金属酸化物を含む。

【 0 0 1 5 】

好ましい実施の形態において、光学活性ガラスは、 Sb_2O_3 および約4%までの Re_2O_3 から実質的になり、ここで、 Re は希土類元素である。エルビウムが特に好ましい希土類であるが、そのガラスは、以下にさらに説明されるように、ここに定義されたガラスに光学活性を与える他の希土類元素を含んでもよい。

【 0 0 1 6 】

当業者には、希土類は、それ自体でガラスの形成に関わらないことが認識されている。したがって、本発明のある実施の形態は、 Sb_2O_3 から実質的になるガラスである。

【 0 0 1 7 】

本発明のガラスはさらに、0-99%の SiO_2 、0-99%の GeO_2 、および0-75%の(Al_2O_3 または Ga_2O_3)を含むことができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の実施の形態の各々の態様において、10モル%までの B_2O_3 により、等量の Sb_2O_3 を置換しても差し支えない。 B_2O_3 の影響は少なくとも二倍である：不都合なことに、それにより1530nmでの発光寿命が減少するが、より重要なことに、本発明のガラス組成物から製造されたエルビウムドープト光増幅器を980nmでポンピングするために好ましいより早い速度で $\tau_{3,1}$ 寿命(980nmポンピング準安定レベル)が明らかに減少される。

【 0 0 1 9 】

本発明のガラスはさらに、 A が Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs またはそれらの混合物である、0-45モル%の A_2O 、および/または M が Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn 、 Ba 、 Pb またはそれらの混合物である、0-45モル%の MO を含んでも差し支えない。希土類元素は、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu またはそれらの混合物であり、ス

カンジウム (Sc) が、本発明の実施の形態において希土類を置換してもよい。本発明のある好ましい実施の形態において、前記ガラスは、50-72モル%の SiO_2 、10-20モル%の Al_2O_3 、10-30モル%の Sb_2O_3 、10-20モル%の K_2O 、および約0.1モル%の Er_2O_3 を含む。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の好ましい実施の形態において、前記ガラスはさらに、金属のフッ化物、臭化物、塩化物、またはそれらの混合物を含む。その金属は、三価、二価、または一価の金属、またはそれらの混合物であって差し支えない。さらに好ましい実施の形態において、金属ハロゲン化物は、 Al_2F_6 、 CaF_2 、 K_2F_4 またはそれらの混合物のような金属フッ化物である。前記ガラスの (金属フッ化物) / (金属フッ化物 + 全酸化物) のモル比は、好ましくは、約0.01から0.25まで、より好ましくは、約0.1から0.2までである。

【 0 0 2 1 】

本発明のさらに好ましい実施の形態において、前記ガラスは、50-72モル%の SiO_2 、10-20モル%の Al_2O_3 、10-30モル%の Sb_2O_3 、10-20モル%の K_2O 、および約0.1モル%の Er_2O_3 を含み、さらに5-20モル%の金属ハロゲン化物を含む。

【 0 0 2 2 】

さらに本発明によれば、光エネルギー生成素子または光増幅素子が提供される。好ましくは、その素子は、上述した、希土類元素がドーピングされた酸化アンチモン含有ガラスを含む光増幅器である。この光増幅器は、例えば、ここに引用する米国特許第5,027,079号、同第5,239,607号、および同第5,563,979号に記載されているような、ファイバ増幅器またはプレーナ増幅器のいずれであっても差し支えない。ファイバ増幅器はさらに、例えば、その開示をここに引用する、M. ヤマダ等の「Flattening the gain spectrum of an erbium-doped fiber amplifier by connecting an Er^{3+} -doped SiO_2 - Al_2O_3 fiber and an Er^{3+} -doped multicomponent fiber」Electronics Lett., 30, pp1762-1764 (1994)に記載されているような、標準的なアルミノケイ酸塩ガラスから形成された脚部に本発明のガラスが脚部を組み合わせたハイブリッド構造のものであっても差し支えない。

【 0 0 2 3 】

その開示をここに引用する、1997年12月2日に出願され、譲渡された、Dickinson等による、「オキシハライドガラスにおける希土類元素－ハロゲン化物環境」と題する同時係属出願である米国仮特許出願第60/067245号に論じられているように、ガラス中の希土類元素（「R E E」）の局部結合環境により、それらの発光および吸収スペクトルの特徴が決定される。陰イオンおよび最も近くに隣接する陽イオンの特性、任意の特定の部位の対称性、バルク試料全体に亘る部位の組成および対称性の全範囲、および特定の波長での発光が試料内のフォノンモードに結合される程度を含むいくつかの要因が、発光および吸収バンドの幅、形状、および絶対エネルギーに影響を与える。R E Eを囲むフッ素原子がR E E発光および吸収スペクトルを実質的に与えるので、フッ化物ガラスは、光学活性R E Eにとって有用な受容体(host)である。フッ素の極端な電気陰性度により、R E Eの電子状態の縮退(degeneracy)が持ち上げられ、酸化物受容体中に生じたものとは実質的に異なり、より広く、異なる相対強度およびときには異なる位置を有する発光および吸収バンドが生じる。それらは、酸化物ガラスにおける位置に対してしばしば青シフトされている。一般的に、発光または吸収バンドの絶対位置および幅は、周囲の陰イオンの電気陰性度が減少するにつれより低いエネルギーにシフトする：例えば、Z B L A Nのようなフッ化物ガラス中の $E r^{3+}$ 1530 nm発光バンドの全帯域幅は、ほぼ任意の酸化物ガラスにおけるよりも大きく、フッ化物ガラス中の発光バンドの高エネルギーエッジは、酸化物ガラスにおけるよりも高エネルギーにある。ハイブリッドオキシフルオライドガラスのようなある系において、酸化物様部位およびフッ化物様部位の組合せであるR E Eの環境を形成することにより、フッ化物ガラスの帯域幅および利得平坦性の大部分を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

光増幅器の用途に関して、発光および吸収のコンボリューション(convolution)が最も平坦な領域は、そこを通じて信号を通過させる最適窓である。全体の発光バンドの位置およびそのバンド内の構造の両方がフッ化物受容体から酸化物受容体へと変化するので、最適利得平坦性を有する窓もまた変化する。理想的には

、1つのガラスにおいて可能な最も広い発光を得たい。

【 0 0 2 5 】

酸化物ガラスに対して、フッ化物ガラスは、R E E間のエネルギー伝達から生じる非放射損失を生じずに非常に高濃度のR E Eを受け入れることもできる。しかしながら、フッ化物ガラスは、制御された雰囲気下で調製しなければならない。それらのガラスは、非常に高い熱膨張係数を有し、多くの酸化物ガラスと比較して環境的に不安定であり、このために、実用的な用途に使用するのが難しい。理想的には、酸化物ガラスの物理的および化学的特徴を維持しながら、R E Eのフッ化物様環境をもたらすガラスが望ましい。

【 0 0 2 6 】

上述したように、広く平坦な発光スペクトルを有するガラスが、光増幅器の用途にとって非常に望ましい。平坦な発光スペクトルは、38nmの幅までのバンド（または窓）に亘り10%未満の利得の脈動を有するものとして定義される。フッ素をガラス中に含ませると、ガラス全体に亘りR E Eの分散が改善され、これにより、寿命を短縮せずにより高いR E E充填が促進される。別々の位置で分散され、したがって、互いに物理的に相互作用することができない高濃度のR E Eが可能であると考えられる。R E Eとしては、Y, L a, C e, P r, N d, P m, S m, E u, G d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b, およびL uが挙げられる。本発明のある態様において、S cにより希土類元素を置換してもよい。本発明によれば、E rが特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明のガラス母材中の希土類元素イオンは、フッ化物部位または酸化物部位のいずれかとして特徴付けることができる少なくとも2つの異なる位置に分散される。これら2つの位置のいずれかに存在するR E Eイオンは、他の位置にあるものと相互作用することができず、このために、R E Eを高充填することができる。したがって、本発明のガラスを使用することにより、同量の利得のために少ない導波路材料しか必要とされないので、光増幅器のサイズを減少させることができる。さらに、本発明のガラスにより、実質的に100%に等しい照射による量子効率が得ることができるので、蛍光発光を生じるのにそれほど強力ではないポ

ンプレーザしか必要としない。有用な蛍光発光最大値は約 $1.3\mu\text{m}$ から約 $1.8\mu\text{m}$ までの範囲にある。Erドープトガラスの蛍光発光最大値は一般的に、約 $1.5\mu\text{m}$ から約 $1.6\mu\text{m}$ までの範囲にある。

【 0 0 2 8 】

当該分野においてよく知られているように、Erドープト増幅器は一般的に、 980nm または 1480nm の波長バンド内でポンピングされる。 980nm でポンピングされる、 1500nm の通信窓（Cバンド）および／または約 $1565\text{--}1610\text{nm}$ （Lバンド）からの延長エルビウムスペクトルにおける信号増幅に関する本発明の光増幅器の実施の形態の好ましい態様において、 $10\text{mol}\%$ までの B_2O_3 で等量の Sb_2O_3 を置換する。上述したように、その B_2O_3 により τ_{21} 寿命が減少し、このことは、本発明のガラス組成物から製造されたエルビウムドープト光増幅器を 980nm でポンピングするのに都合がよい。本発明の光増幅器の実施の形態のさらに好ましい態様において、 $15\text{mol}\%$ までの As_2O_3 （三酸化ヒ素）、 $15\text{mol}\%$ までの Tl_2O （酸化タリウム）、 $15\text{mol}\%$ までの In_2O_3 （酸化インジウム）、および $15\text{mol}\%$ までの Bi_2O_3 （三酸化ビスマス）を本発明の組成物中に含めて、増幅器の性能に悪影響を及ぼさずに屈折率および粘度のような物理的特性を変更することができる。

【 0 0 2 9 】

ケイ素をゲルマニウムおよび鉛でまたはアルミニウムをガリウムで置換することにより、蛍光強度および発光寿命を改良し、液化温度、粘度曲線、膨張率、および屈折率を変更することができる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属をガラス中に含めて、屈折率を偏光子、熱膨張率を増加させたり減少させたりすることができる。光学活性のREEを含有するガラスに、非活性REE（例えば、LaまたはYがErとともにドープされた）をともにドープして、発光寿命を増加させたり、光学活性のREE（YbがErとともにドープされた）をともにドープして、量子効率を改善したりすることができる。バルク組成を変更することにより、純粋なフッ化物ガラスおよび純粋な酸化物ガラスの間で遷移する光学特性を有する、したがって、光学特性において最大の融通性が得られるガラスを形成することができる。

【 0 0 3 0 】

本発明のガラスは、酸化物ガラスまたはフッ化物ガラスの単体において得られる最良の特徴の効果的なハイブリッドである吸収および発光特徴を有する。しかしながら、不活性雰囲気中で調製しなければならないフッ化物ガラスとは異なり、本発明のガラスの実施の形態は、標準的な熔融技法およびバッチ試薬を用いて空气中で製造することができる。加えて、このハイブリッドガラスの環境における安定性は、純粋なフッ化物ガラスのものを著しく超越している。さらに、フッ素を加えると、酸化物様部位およびフッ化物様部位の組合せであるR E Eの環境を作り出すことにより、ガラス母材が、フッ化物ガラスの帯域幅および利得平坦性の大部分を得る。

【 0 0 3 1 】

本発明のガラスの特性により、このガラスは、様々な光学素子の製造に特に有用となる。適合するカバーすなわちクラッドを設ければ、そのガラスから、ファイバまたはプレーナ型の光増幅器またはレーザを製造することができる。本発明のガラスは、プレーナ増幅器用途において単独に用いても、または二重増幅ファイバ形成または棒および管の再線引きのために塩素を含まないオキシフルオライドクラッドガラスと組み合わせて用いても差し支えない。さらに、本発明により調製したガラスの発光／吸収スペクトルは、シリカまたはZ B L A Nのような従来の増幅器用材料の利得スペクトルにおける「孔を充填する」ように調節して、例えば、これらの材料の内のいずれの単独から得られるよりも大きい程度の利得の平坦性を提供するハイブリッド増幅器を得てもよい。

【 0 0 3 2 】

本発明のガラスの実施の形態は、一般的に、ガラスを製造するための標準的な技法にしたがって製造することができる：ガラス形成成分を提供し；一般的に、ガラス形成成分を熔融してガラス熔融物を製造することを含む、ガラスを製造するのに効果的な条件下でこれらの成分を処理し；このガラス熔融物を、次いで冷却される成形製品に形成する。好ましくは、前記成分は、約2時間から約4時間までに亘り約1300-1500℃の温度で熔融されて、ガラス熔融物を製造する。次に、このガラス熔融物は、例えば、圧延、圧縮、注型、またはファイバ線引きのよう

な成形方法により成形製品に形成される。例えば、パテ、棒材、またはシートのような成形製品は、冷却され、約0.5から2時間までに亘り約350-450℃の温度でアニールされる。最後の熱処理後に、成形製品は室温まで冷まされる。

【 0 0 3 3 】

本発明のガラス組成物のある実施の形態、すなわち、約90モル%以上の Sb_2O_3 を含有するものは、平板急冷またはローラ急冷により調製した。アンチモンは白金には適合していないので、本発明の酸化アンチモンの含有量が多いガラスは、シリカまたはアルミナ坩堝内で溶融される。加熱中に、 Sb_2O_3 のいくらかが Sb_2O_4 に変化し、冷却の際に、耐火性の強い結晶相のセルバンタイト、 Sb_2O_4 を形成する。この問題は、以下の実施例1-3に記載したような平板および/またはローラ急冷により緩和される。可能性のある代替案は、ガラス形成の当業者に知られている、ドライボックス内で Sb_2O_3 を溶融することである。

【 0 0 3 4 】

表Iは、本発明の好ましい例示としての組成の実施の形態のいくつかを列記している。

【 0 0 3 5 】

【表1】

表 I

| Sb_2O_3 | SiO_2 | GeO_2 | Al_2O_3 | Ga_2O_3 | Cs_2O | In_2O_3 | Na_2O | K_2O | F | RE_2O_3 |
|-----------|---------|---------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|--------|---|-----------|
| 90 | 9.9 | | | | | | | | | 0.1 |
| 90 | | 9.9 | | | | | | | | 0.1 |
| 5 | 94.9 | | | | | | | | | 0.1 |
| 5 | | 94.9 | | | | | | | | 0.1 |
| 35 | | | 25 | | 38 | | | | | 2 |
| 35 | | | | 25 | 38 | | | | | 2 |
| 75 | | | | | 24.9 | | | | | 0.1 |
| 30 | | | | | 69.9 | | | | | 0.1 |
| 99.9 | | | | | | | | | | 0.1 |
| 30.3 | | 60.6 | 3.03 | 1.52 | | 1.52 | 1.52 | 1.52 | 1 | 1 |
| 27.77 | | 55.54 | 4.63 | 4.63 | | 4.63 | 1.4 | 1.4 | 1 | 1 |

実施例

以下の実施例は本発明をさらに説明するものである：

実施例 1 - 3 : エルビウムをドーブした酸化アンチモン含有ガラスの調製

実施例 1 : 以下の組成

Sb_2O_3 99.0モル%

Er_2O_3 0.1モル%

を以下のように調製した：溶融物の25gの投入物を、熱平衡に到達するまでその液相線よりも25-50℃高い温度に約10-15分間に亘り保持した。

【 0 0 3 6 】

平板急冷によりこのガラスを形成する好ましい方法の態様において、この投入物を、冷たい平板（例えば、スチールまたは黒鉛）に供給し、冷たい「ハンマー」（例えば、スチールまたは黒鉛）により上から強打する。良好な構成に関しては、急冷速度は $\geq 250^\circ\text{C}/\text{秒}$ である。

【 0 0 3 7 】

ローラ急冷によりこのガラスを形成する別の好ましい方法の態様において、前記投入物は冷たいローラ（例えば、スチールまたは黒鉛）の間に供給される。試料の熱伝導率に依存して、急冷速度は、ファイバ形成において得られる急冷速度に匹敵する、 $>> 1000^\circ\text{C}/\text{秒}$ である。

【 0 0 3 8 】

このガラスの多量の溶融試料を同様に処理しても差し支えないが、平板急冷において溶融物が側方に分散するために、取り扱える最大サイズは約150gに制限される。ローラ急冷操作におけるガラスは、連続流として供給され、したがって、サイズの制限はない。

【 0 0 3 9 】

実施例 2 : 以下の組成

Sb_2O_3 90.0モル%

SiO_2 9.9モル%

Er_2O_3 0.1モル%

を上述した実施例 1 に記載したように平板急冷により調製した。

【 0 0 4 0 】

実施例 3 : 以下の組成

| | |
|-------------------------|---------|
| Sb_2O_3 | 90.0モル% |
| GeO_2 | 9.9モル% |
| Er_2O_3 | 0.1モル% |

を上述した実施例 1 に記載したように平板急冷により調製した。

【 0 0 4 1 】

実施例 4 : 以下の組成 (モル%) を有するガラス形成混合物をボールミル粉碎

し、シリカ坩堝中に投入する：

| | |
|---------------------------|------|
| SiO_2 | 55 |
| Al_2O_3 | 10.4 |
| Al_2F_6 | 5 |
| K_2O | 0.6 |
| K_2F_6 | 10.5 |
| K_2Br_2 ' | 1.5 |
| Sb_2O_3 | 17 |
| Er_2O_3 | 0.1 |

'最終ガラスから水を除去するために加えられた

坩堝は蓋をされ、約2時間に亘り約1425℃の温度で加熱される。溶融物はスチール板上に注がれて、シートを形成し、このシートは冷却され、次いで、アニール炉内に配置され、徐々に室温まで冷まされる前に、約1時間に亘り約450℃の温度に保持される。

【 0 0 4 2 】

実施例 5 : ガラス試料の分光分析

実施例 4 に記載されたように調製されたガラス、アルミノケイ酸塩ガラス ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、およびフッ化物ガラス (ZBLAN) の研磨された10×10×20mmの試料の吸収スペクトルを、Nicolet (ウィスコンシン州、マジソン) FT-IR分光光度計を用いて測定し、試料当たり 4cm^{-1} の解像度の256のFIDを集める。キセノンランプで520nmの吸収バンドをポンピングすることにより、Er蛍光発光スペクトルを生じさせ、SPEX Fluorolog (ニュージャージー州、エジ

ソン) 分光光度計とともに液体窒素冷却 Si 検出器を用いて、 $1.5\mu\text{m}$ の発光を測定する。 $1400\text{-}1700\text{nm}$ の範囲に亘り、 0.5nm の間隔で、 1.5秒 ／各間隔でデータを集める。各々のスペクトルは、バックグラウンドの引き算により補正し、最大ピーク強度に関して 1.0 の値に標準化する。

【 0 0 4 3 】

$1400\text{-}1700\text{nm}$ の範囲に亘る3つの試料についてそのようにして得られたスペクトルが図1Aに示されており、 $1500\text{-}1600\text{nm}$ の範囲についての詳細が図1Bに示されている。本発明のガラスのスペクトルの幅は、アルミノケイ酸塩ガラスのものを著しく超えており、約 7nm だけ、 $1530\text{-}1560\text{nm}$ の辺りのピーク領域においてはZBLANのものも超えている。

【 0 0 4 4 】

実施例6： エルビウムをドープした酸化アンチモン含有ガラスの利得平坦性の測定

実施例4に記載したように調製されたガラスの試料に関して、0から100%までの範囲に亘る反転(inversion)レベルについて、10%の間隔で利得スペクトルを計算する。得られたスペクトルのプロットが図2に示されている。利得スペクトルはまた、0.5%の間隔で、61-65%の範囲に亘る反転レベルについても計算される。反転の百分率は、吸収および発光の絶対最大値が等しい大きさであるとして計算される。得られたプロットが図3に示されている。

【 0 0 4 5 】

利得平坦の効果尺度(FOM)は、MAXおよびMINが、それぞれ、「窓」または特定の波長範囲内の利得に関する最大値および最小値である、 $(\text{MAX} - \text{MIN}) / \text{MIN}$ として定義される。実施例4のガラスに関して、FOMは、幅30、35、および 40nm の「浮動(floating)窓」について計算される。その結果が表11に示されている。

【 0 0 4 6 】

【表2】

表 II

| 窓の幅 (nm) | 波長範囲 (nm) | 反転% | FOM |
|----------|-----------|------|------|
| 30 | 1535-1565 | 63 | 7 |
| 35 | 1530-1565 | 63 | 7 |
| 40 | 1528-1568 | 63.5 | 14.5 |

表IIのデータにより示されるように、計算された利得スペクトルは、30および35nmの窓に関して非常に平坦な応答（FOM=7、7%の利得脈動に対応する）を示しており、これは、38nm幅の窓に関して実質的に維持される。40nm幅の窓に関してさえ、望ましい平坦な応答（FOM=14.5、約15%の利得脈動）が維持される。これらの優れた利得平坦結果は、以前より公知のシリカ増幅器材料により達成されるものを著しく超えている。

【 0 0 4 7 】

本発明を説明の目的で詳細に記載してきたが、そのような詳細はその目的のためのみであり、特許請求の範囲により定義された本発明の精神および範囲から逸脱せずに、当業者により変更を行うことができることが理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【図1A】

図1Aは、アルミノケイ酸塩ガラス、フッ化物（ZBLAN）、および本発明のエルビウムがドーピングされたアンチモン含有ガラスの1400nmから1700nmまでの発光スペクトルを比較するグラフである。

【図1B】

図1Bは、1500nmから1600nmまでの範囲に亘る図1Aの詳細なグラフである。

【図2】

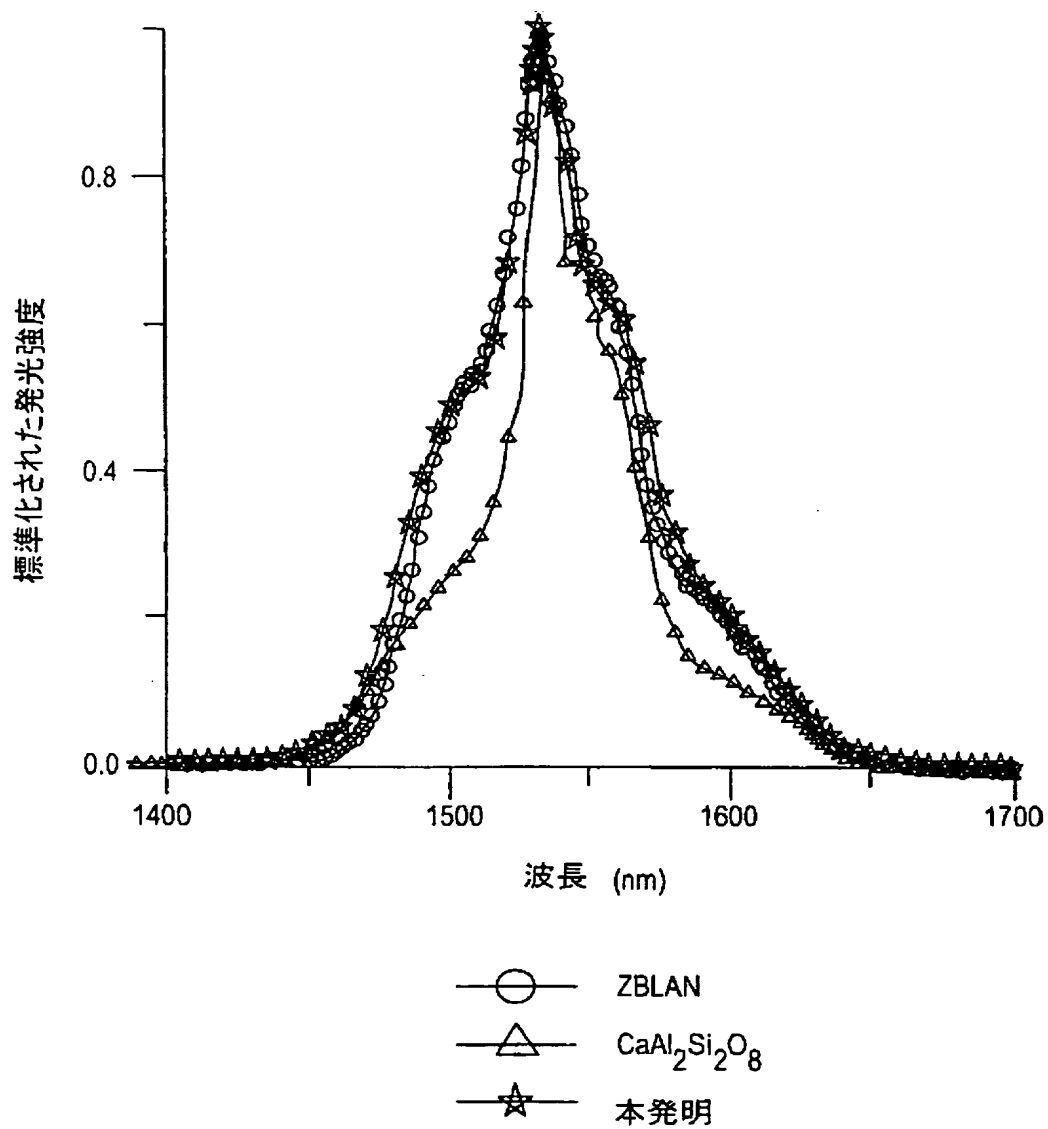
図2は、本発明のガラスに関して計算された利得スペクトルのプロットである。

【図3】

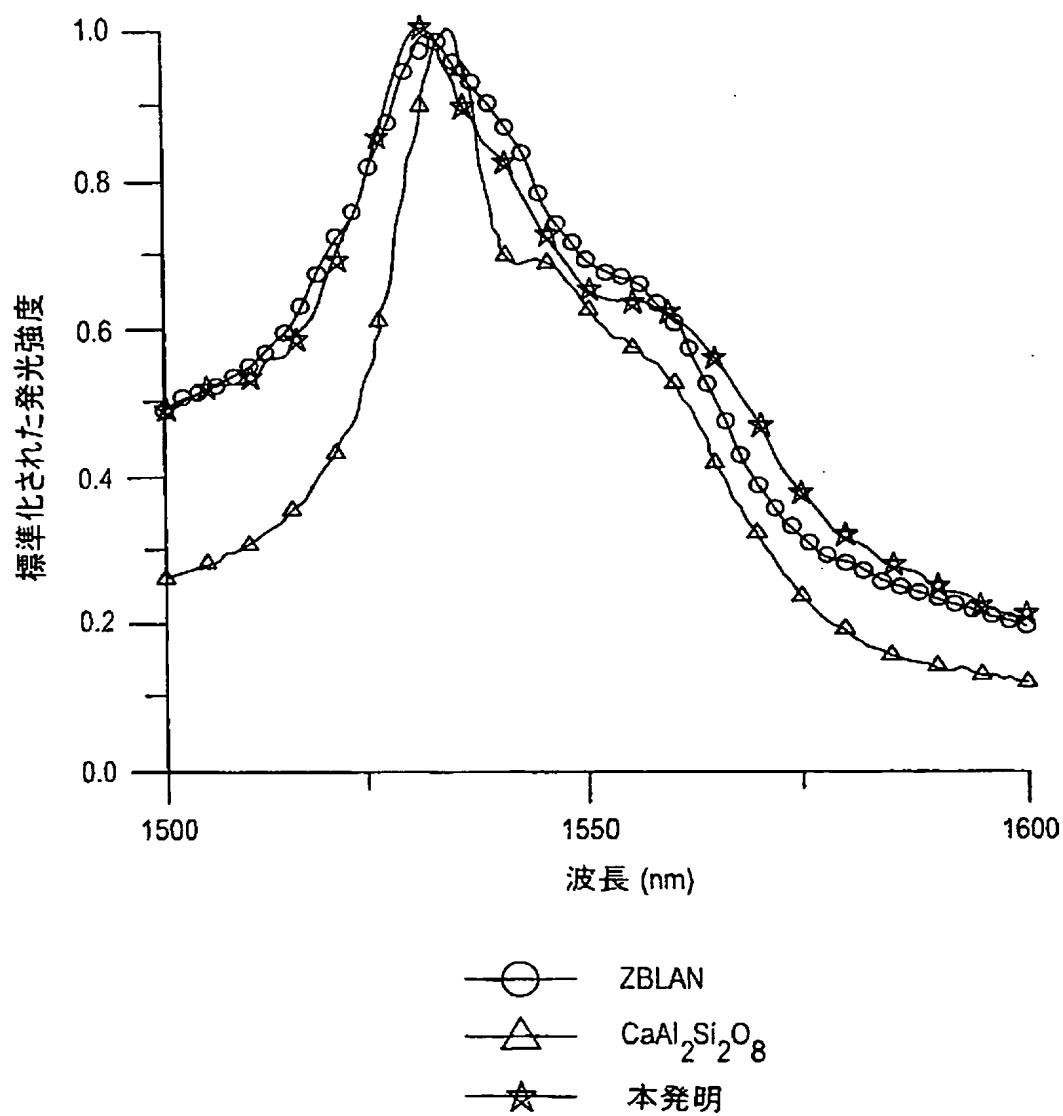
図3は、本発明のガラスに関する、0.5%の間隔の61-65%の反転の計算された

利得スペクトルのグラフである。

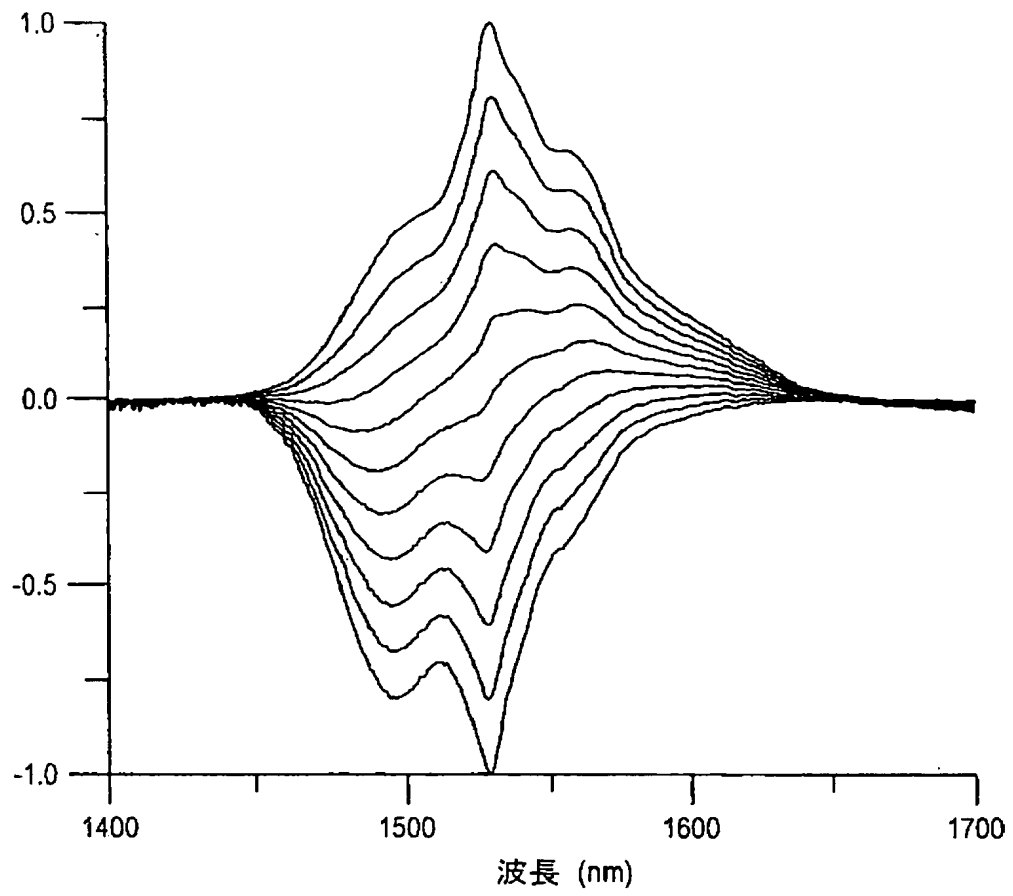
【図1A】



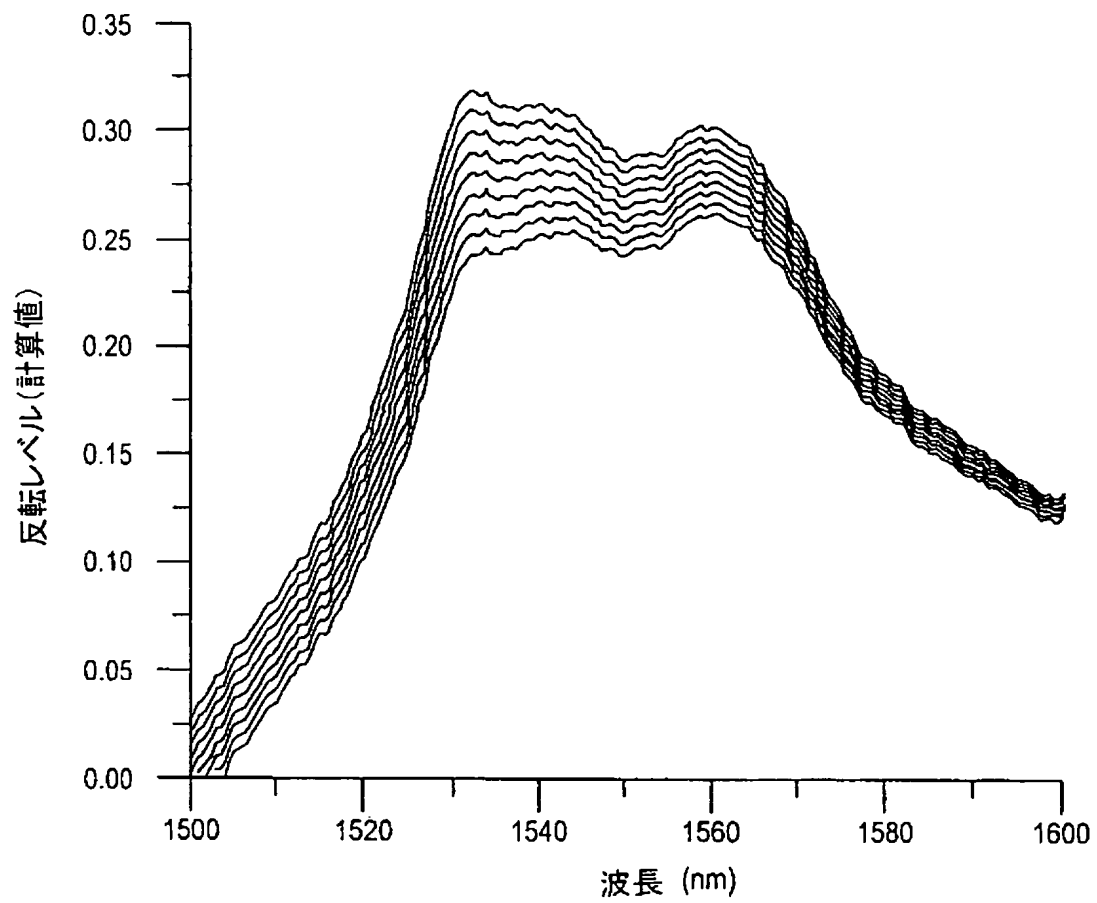
【 図 1 B 】



反転しべル(計算値)



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/07765

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C03C 13/04 US CL : 501/37, 41, 64, 73; 385/141, 142 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|--|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 501/37, 41, 64, 73; 385/141, 142 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | US 5,274,728 A (TRAN) 28 December 1993 (28-12-93), col. 2, lines 19-43. | 1-4, 9-13, 16-28, 30, 31, 36-39 |
| A | US 5,483,628 A (BORRELLI et al) 09 January 1996 (09-01-96). | 1-39 |
| A | US 5,537,505 A (BORRELLI et al) 16 July 1996 (16-07-96). | 1-39 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 09 JUNE 1999 | | Date of mailing of the international search report 28 JUN 1999 |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized officer KARL GROUP Telephone No. (703) 308-0661 |

フロントページの続き

| | | | |
|----------------------------|------|-----------|----------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | ノート (参考) |
| H01S 3/06 | | H01S 3/06 | A |

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 メイヨル, アレクサンドル エム
フランス国 F-28000 シャルトル リ
ユ ドゥ レシエヴル 91

(72) 発明者 プラサ, ミシェル
フランス国 F-77870 ヴュレーヌ ス
ユール セーヌ リュ サン-エロワ 16

Fターム(参考) 2H050 AB18X AB26X AB29X AB33X
4G062 AA04 BB01 BB10 BB13 CC04
CC10 DA01 DA02 DA03 DA04
DA05 DA06 DA07 DA08 DA10
DB01 DB02 DB03 DB04 DB05
DB06 DB07 DC01 DC02 DC03
DD01 DE01 DE02 DE03 DE04
DE05 DF01 DF02 DF03 DF04
DF05 EA01 EA02 EA03 EA04
EA05 EA10 EB01 EB02 EB03
EB04 EB05 EC01 EC02 EC03
EC04 EC05 ED01 ED02 ED03
ED04 ED05 EE01 EE02 EE03
EE04 EE05 EF01 EF02 EF03
EF04 EF05 EG01 EG02 EG03
EG04 EG05 FA01 FB01 FC01
FD01 FD02 FD03 FD04 FD05
FD06 FD07 FD08 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FJ02 FJ03
FK01 FK02 FK03 FL01 FL02
FL03 GA01 GA02 GB01 GC01
GD01 GE01 GE02 GE03 GE04
HH01 HH02 HH03 HH05 HH06
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04
JJ05 JJ06 JJ07 JJ08 JJ10
KK01 KK02 KK03 KK04 KK05
KK06 KK07 KK08 KK10 MM04
MM40 NN20